

(19)日本特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-329834

(P2003-329834A)

(43)公開日 平成15年11月19日 (2003. 11. 19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 2 B 5/30

B 2 9 C 47/00

G 0 2 F 1/1335

識別記号

F I

データコード(参考)

C 0 2 B 5/30

2 H 0 4 9

B 2 9 C 47/00

2 H 0 9 1

G 0 2 F 1/1335

4 F 2 0 7

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号

特願2002-137730(P2002-137730)

(22)出願日

平成14年5月13日 (2002. 5. 13)

(71)出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72)発明者 松本 裕一

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

(72)発明者 五十嵐 一郎

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日

本ゼオン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分子配向した成形物の製法

(57)【要約】

【課題】 位相差板などに要求される複屈折値になるよう位相差板などに要求される複屈折値になるように磁場を印加しても、光線透過率がほとんど低下しない、分子配向した成形物、位相差板の製法を提供し、さらに偏光ムラの無い偏光板を得るための長尺フィルム及び偏光板の製法を提供する。

【解決手段】 シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を押出成形して溶融状態のフィルムを押出、次いでそれに6テスラの磁場を印加し、その状態で冷却して、位相差板を得る。この位相差板を直線偏光膜に積層して偏光板を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂に磁場を印加する工程を有する分子配向した成形物の製法。

【請求項2】 シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を加熱溶融させ、磁場を印加し、その状態で冷却固化させる分子配向した成形物の製法。

【請求項3】 シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂に磁場を印加する工程を有する位相差板の製法。

【請求項4】 シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を加熱溶融させ、磁場を印加し、その状態で冷却固化させる位相差板の製法。

【請求項5】 樹脂を押出成形し、加熱溶融状態の押出成形物に磁場を印加し、その状態で冷却固化させる分子配向した長尺フィルムの製法。

【請求項6】 磁場を長尺フィルムの長手方向に対して斜めに印加する請求項5記載の長尺フィルムの製法。

【請求項7】 透明樹脂を押出成形し、加熱溶融状態の押出成形物に磁場を印加し、その状態で冷却固化させて位相差板を得、この位相差板を直線偏光膜と積層し、直線偏光膜の光線透過軸と位相差板の遅相軸との交差角が5～50度になるように積層して、偏光板を得る方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は分子配向した成形物、位相差板又は偏光板の製法に関し、さらに詳細には、所望の複屈折を有し且つ光線透過率が高い、分子配向した成形物、長尺フィルム、位相差板又は偏光板の製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、液晶表示素子の複屈折効果を光学的に補償する目的で、種々の位相差板が使用されている。位相差板には、無機結晶材料製のものと、プラスチック材料製のものとがある。プラスチック材料は無機結晶材料に比較して様々な光学的異方性を有する大面積の位相差板を大量に連続生産できる利点があり広範囲に実用化されている。位相差板として用いられる主なプラスチック材料としては、ポリカーボネート系樹脂、ポリメチルメタクリレート系樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、セルロース系重合体、ノルボルネン系重合体などがある。これらのプラスチック材料製位相差板の製造方法としては、溶融押出成形法あるいは溶剤キャスト法などで得たフィルム状の成形物をロールやテンター等の設備で機械的に延伸加工して分子を一方向に配向させる方法が一般的である。

【0003】また、位相差板の厚み精度や位相差、波長分散性、三次元性、温度特性などの光学特性を安定化させ向上させる目的で延伸加工条件やポリマー/アロイなどによる素材の特定化あるいは溶剤の添加などが検討され

ている。一方、特開昭63-775037号公報、特開平1-71710号公報、特開平3-122128号公報によれば、液晶性高分子に磁場を印加して高分子を配向させる方法が開示されている。また、特開平7-62121号公報には、ポリアセチレン誘導体フィルムを酢酸エチルなどの溶媒に浸漬した状態で磁場を印加してフィルムを配向させる方法が開示されている。さらに特開2001-51115号公報にはポリエチレンテレフタレート系樹脂に磁場を印加して任意の方向に分子配向させることを特徴とする位相差板の製造方法が提案されている。しかし、これら提案に従って、樹脂に磁場を印加すると光線透過率が極端に低下する。光線透過率を高めに保とうとすると磁場の印加を弱めなければならず、その結果、複屈折値が十分に大きくならず、所望の位相差板にするには厚みを大きくしなければならない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、位相差板などに要求される複屈折値になるように磁場を印加しても、光線透過率がほとんど低下しない、分子配向した成形物、位相差板の製法を提供することである。また本発明の別の目的は、偏光ムラの無い偏光板を得るために長尺フィルム及び偏光板の製法を提供することである。本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討をした結果、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂に磁場を印加することによって、光線透過率がほとんど低下しない、分子配向した成形物又は位相差板が得られることを見出し、また、樹脂を押出成形し、その押出成形物に磁場を印加して長尺フィルム又は位相差板を得、これを直線偏光膜と積層することによって液晶表示装置に有効な偏光板が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂に磁場を印加する工程を有する分子配向した成形物の製法およびシクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を加熱溶融させ、磁場を印加し、その状態で冷却固化させる分子配向した成形物の製法が提供される。本発明によれば、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂に磁場を印加する工程を有する位相差板の製法およびシクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を加熱溶融させ、磁場を印加し、その状態で冷却固化させる位相差板の製法が提供される。また、本発明によれば、樹脂を押出成形し、加熱溶融状態の押出成形物に磁場を印加し、その状態で冷却固化させる分子配向した長尺フィルムの製法、及び長手方向に対して斜めに磁場を印加する前記長尺フィルムの製法が提供される。さらに、本発明によれば、透明樹脂を押出成形し、加熱溶融状態の押出成形物に磁場を印加し、その状態で冷却固化させて位相

差板を得、この位相差板を直線偏光膜と積層し、直線偏光膜の光線透過軸と位相差板の遅相軸との交差角が5°～50度になるように積層して、偏光板を得る方法が提供される。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の分子配向した成形物、及び位相差板の製法は、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂に磁場を印加する工程を有することを特徴とする。

【0007】本発明に用いるシクロオレフィン系樹脂は、環状オレフィンを重合又は共重合した樹脂である。環状オレフィンとしては、ノルボルネン、ジシクロペニタジエン、テトラシクロドデセン、エチルテトラシクロドデセン、エチリデンテトラシクロドデセン、テトラシクロ[7.4.0.1<sup>1</sup>0.1<sup>3</sup>.0<sup>2</sup>.7]トリデカ-2,4,6,11-テトラエンなどの多環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体；シクロブテン、シクロペニテン、シクロヘキセン、3,4-ジメチルシクロペニテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセン、シクロオクтен、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、シクロヘプテン、シクロペニタジエン、シクロヘキサジエンなどの单環構造の不飽和炭化水素及びその誘導体等が挙げられる。これら環状オレフィンには置換基として極性基を有していてもよい。極性基としては、ヒドロキシリ基、カルボキシリ基、アルコキシリ基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、エステル基、カルボキシリ基又はカルボン酸無水物基が好適である。

【0008】シクロオレフィン系樹脂は、環状オレフィン以外の单量体を付加共重合したものであってもよい。付加共重合可能な单量体としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンなどのエチレンまたはα-オレフィン；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、1,7-オクタジエンなどのジエン等が挙げられる。

【0009】環状オレフィンは、付加重合反応あるいはメタセシス開環重合反応によって得られる。重合は触媒の存在下で行われる。付加重合用触媒として、例えば、バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる重合触媒などが挙げられる。開環重合用触媒として、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセチルアセトン化合物と、還元剤とからなる重合触媒；あるいは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とかなる重合触媒などが挙げられる。重合温度、圧力等は

特に限定されないが、通常-50°C～100°Cの重合温度、0～50kgf/cm<sup>2</sup>の重合圧力で重合させる。

【0010】本発明に用いるシクロオレフィン系樹脂は、環状オレフィンを重合又は共重合させた後、水素添加反応させて、分子中の不飽和結合を飽和結合に変えたものであることが好ましい。水素添加反応は、公知の水素化触媒の存在下で、水素を吹き込んで行う。水素化触媒としては、酢酸コバルト/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリド/n-ブチルリチウム、ジルコセンジクロリド/sec-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネット/ジメチルマグネシウムのごとき遷移金属化合物/アルキル金属化合物の組合せからなる均一系触媒；ニッケル、パラジウム、白金などの不均一系金属触媒；ニッケル/シリカ、ニッケル/けい藻土、ニッケル/アルミナ、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/けい藻土、パラジウム/アルミナのごとき金属触媒を担体に担持してなる不均一系固体担持触媒などが挙げられる。

【0011】本発明に用いるシクロオレフィン系樹脂は、その分子量やガラス転移温度等によって特に限定されないが、成形性の観点から、重量平均分子量が、好ましくは1,000～600,000、特に好ましくは5,000～400,000である。

【0012】本発明に用いる核水添芳香族ビニル系重合体樹脂は、芳香族ビニル系重合体樹脂を水素化して、芳香環を脂環に変化させたものである。芳香族ビニル系重合体樹脂は、芳香族ビニル单量体を付加重合又は芳香族ビニル单量体と他の单量体とを付加共重合することによって得られる。付加重合反応は公知の方法に従って行うことができ、例えば、リビングアニオン重合触媒を用いて溶液重合する方法などで付加重合することができる。芳香族ビニル单量体としては、スチレン、2-メチルスチレン、4-フェニルスチレンなどが挙げられる。芳香族ビニル单量体と付加共重合可能な单量体は特に限定されない。例えば、ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン单量体；アクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和カルボン酸；メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシリアクリレートなどのエチレン性不飽和カルボン酸エステル；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのエチレン性不飽和カルボン酸アミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのエチレン性不飽和ニトリル等が挙げられる。

【0013】核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を得るための芳香環水素化反応は公知の方法に従って行うことができ、特に限定されるものではない。例えば、前記シクロオレフィン系樹脂を得る際に行うことができる水素添加反応方法と同様の方法で水素化することができる。

【0014】本発明に用いる核水添芳香族ビニル系重合

体樹脂は、その分子量やガラス転移温度等によって特に限定されないが、成形性の観点から、重量平均分子量が、好ましくは1,000～600,000、特に好ましくは5,000～400,000である。

【0015】本発明に用いるシクロオレフィン系樹脂及び核水添芳香族ビニル系樹脂は、非晶性の樹脂であってもよいが、結晶性を有する樹脂である方が好ましい。非晶性の樹脂である場合は、耐熱性等の観点から、該樹脂のガラス転移温度が、好ましくは30～300℃、特に好ましくは50～300℃のものが好適である。結晶性の樹脂である場合には、その結晶サイズが5～300nm、特に10～100nmの大きさの結晶であるのが好ましい。また、本発明に用いるシクロオレフィン系樹脂及び核水添芳香族ビニル系樹脂は、融点を有するものが好ましい。融点は、好ましくは50～400℃、特に好ましくは100～400℃である。

【0016】本発明に用いるシクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系樹脂には、必要に応じて、顔料、染料、蛍光増白剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、耐電防止剤、酸化防止剤、滑剤、溶剤などを適宜配合することができる。

【0017】シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系樹脂に磁場を印加する方法は特に限定されない。例えば、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系樹脂を溶媒に溶解し、その溶液に磁場を印加し、その磁場を印加した状態で、溶媒を蒸発除去させる方法や、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系樹脂を加熱溶融させた後、磁場を印加し、その磁場を印加した状態で、該樹脂を冷却固化させる方法がある。本発明においては、後者の方法、すなわち樹脂を加熱溶融させて磁場を印加させる方法が好ましい。

【0018】本発明の分子配向した成形物又は位相差板の製法は、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を加熱溶融させ、次いでこれに磁場を印加し、その状態で冷却固化せるものである。

【0019】加熱溶融温度は、樹脂が溶融する温度であれば特に制限されない。具体的には融点又は軟化点以上の温度に加熱する。結晶性のシクロオレフィン系樹脂又は結晶性の核水添芳香族ビニル系重合体樹脂を用いる場合には、所望の複屈折になり且つ高い光線透過率を持つ成形物（具体的には位相差板）を得るために、シクロオレフィン系樹脂又は核水添芳香族ビニル系重合体樹脂の融点よりも高い温度、好ましくは融点よりも5～40℃高い温度、特に好ましくは融点よりも8～30℃高い温度に加熱して溶融させることが好ましい。

【0020】加熱溶融させた後、磁場を印加する。印加する磁場は、その強さが強いほど分子配向がしやすくなる。磁場の強さは好ましくは1テスラー以上、より好ましくは2テスラー以上、特に好ましくは3テスラー以上である。磁場を発生させる手段は特に限定されず、例え

ば、電磁石、永久磁石などを挙げることができる。磁場の印加方向は、位相差板に求められる機能に応じて選択される。例えば、位相差板の板面に平行な方向に磁場を印加することによって、従来の延伸方法で得られた位相差板と、同方向に配向にさせることができる。また板面に対して略平行で斜め方向から磁場を印加すると、斜め方向に位相差を有する位相差板を製造することができる。斜め方向に位相差を有する位相差板は従来の延伸方法では製造が困難であった。

【0021】磁場を印加した状態で冷却する方法も、複屈折を10<sup>-4</sup>以上にすることができる方法であれば特に制限されないが、前記加熱溶融温度から温度を下げて、融点又は軟化点よりも低い温度、好ましくは融点又は軟化点よりも5～80℃低い温度、特に好ましくは融点又は軟化点よりも10～60℃低い温度にしばらく保持し、その後、室温まで冷却することが好ましい。温度を保持し続ける時間は、好ましくは2～40分、特に好ましくは3分～25分である。温度を保持し続けている間に強い磁場を印加することが分子配向をさせやすい点から好ましい。分子を配向させる他の方法として延伸加工法がある。しかし延伸加工では成形物の中で強度不足の部分に力が集中し、分子切断などが一部に起きて、位相差にばらつきが生じたりすることがある。しかし、本発明は、磁力によって分子配向するので、分子切断するような強力な力が加わらないので、位相差のばらつきが大きくなるということがほとんどない。なお、位相差とは、板の厚さと複屈折値との積で表されるものである。例えば、波長570nmの4分の1波長の位相差の位相差板を得るには、複屈折と板厚との積を142.5nmに、2分の1波長の位相差板を得るには、複屈折と板厚との積を285nmにする。位相差板として機能させるためには、磁場を印加させて、複屈折が10<sup>-4</sup>以上になるようにする。

【0022】本発明の位相差板の製法では、得られる位相差板の厚さが、好ましくは0.05～2.0mm、特に好ましくは0.1～1mmになるようにする。従来の延伸方法による製法では、延伸工程における板厚の減少分を考慮して、目的の板厚よりも厚い位相差原板を成形する必要があった。また成形された原板が均一なものでないと、延伸倍率が大きくなる部分と小さくなる部分とが現れ、延伸倍率にばらつきが生じ、延伸後に厚みむらが生じることがあった。これに対して、本発明の方法では分子配向させても配向前の厚みを保持でき、厚みむらが生じ難いので、磁場が印加される位相差原板の厚さは求める位相差板の厚さと同じ厚みに調整される。

【0023】本発明の分子配向した長尺フィルムの製法は、樹脂を押出成形し、加熱溶融状態の押出成形物に磁場を印加し、その状態で冷却固化させることを特徴としている。長尺フィルムは位相差板の原反として使われる。本発明の分子配向した長尺フィルムの製法に用いる

樹脂は、特に限定されないが、アクリル樹脂やポリカーボネート樹脂などの透明（光透過率が80%以上の）樹脂が好ましく、シクロオレフィン系樹脂及び核水添芳香族ビニル系樹脂が特に好ましい。樹脂の押出成形は、公知の方法に従って行うことができる。すなわち、樹脂を加熱して溶融させ、押出成形機を用いて、ゲート部を通過させて成形する。磁場の印加は、押出成形機から押し出された直後の溶融状態の成形物に対して行うか、押出成形物をロール等によって加熱して再溶融状態にして行う。磁場の印加方法や、磁場を印加している間の温度は上記した方法及び温度で行う。磁場は長手方向に対して、並行に、直角にまたは斜めに印加することができる。磁場をフィルム面に略平行で、長手方向に斜めに印加すると、分子配向が斜めになり、その結果遅相軸が斜めになった長尺フィルム（すなわち、長尺位相差板）が得られる。フィルムの厚さは好ましくは0.05~2.0mm、特に好ましくは0.1~1mmになるようにする。

【0024】本発明の偏光板の製法は、透明樹脂を押出成形し、加熱溶融状態の押出成形物に磁場を印加し、その状態で冷却固化させて位相差板を得、この位相差板を直線偏光膜と積層し、直線偏光膜の光線透過軸と位相差板の遅相軸との交差角が5~50度になるように積層することを特徴としている。斜めに分子配向した位相差板は前記の長尺フィルムの製法によって得ることができる。

【0025】本発明の偏光板の製法に用いる直線偏光膜には、ヨウ素系偏光膜；二色性染料を用いる染料系偏光膜；ポリエン系偏光膜などがある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造する。ポリビニルアルコールは、ポリ酢酸ビニルのケン化により製造する。酢酸ビニルと他のエチレン不飽和モノマー（例、不飽和カルボン酸、不飽和スルホン酸、オレフィン、ビニルエーテル）とのコポリマーをケン化して得られる変性ポリビニルアルコールを用いてもよい。ポリビニルアルコールに、他の官能基（例、アセトアセチル、スルホ、カルボキシル、アルコキシ基）を導入して、変性ポリビニルアルコールを製造してもよい。ポリビニルアルコールのケン化度は、80~100モル%であることが好ましく、90~100モル%であることがさらに好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、1000~10000であることが好ましく、1500~5000であることがさらに好ましい。

【0026】ポリビニルアルコールフィルムは、ポリビニルアルコールを水または有機溶媒に溶解した溶液を、流延、製膜し、得られる。ポリビニルアルコールフィルムの製膜に用いる有機溶媒としては、アルコール（例、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール）、多価アルコール（例、グリセリン、エチレングリ

コール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールプロパン）、アミン（例、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン）、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンおよびこれらの混合物が挙げられる。

【0027】長尺の直線偏光膜の透過軸は、長手方向に対して平行、直角または斜めのいずれの方向に向いていてもよい。上記の斜めに分子配向した長尺フィルムは、遅相軸が斜めになっている。長尺直線偏光膜の透過軸の長手方向に対する傾きが長尺フィルムの遅相軸の長手方向に対する傾きと異なる場合には長尺直線偏光膜と長尺フィルムとを重ねてロールで巻き取って積層するだけで、遅相軸と透過軸とが一定の交差角を有する積層体を製造することができる。

【0028】長尺直線偏光膜は、長尺のポリビニルアルコールフィルムを長手方向、幅方向あるいは斜め方向に延伸し、次にヨウ素または二色性染料をポリビニルアルコールフィルム吸着させることにより製造することができる。また、長尺直線偏光膜は、長尺ポリビニルアルコールフィルムを長手方向、幅方向あるいは斜め方向にラビング処理し、次にヨウ素または二色性染料をポリビニルアルコールフィルム吸着させることにより製造することもできる。さらに、長尺直線偏光膜は、長尺のポリビニルアルコールフィルムにヨウ素または二色性染料を含む塗布層を設け、次に長手方向、幅方向あるいは斜め方向にラビング処理することにより製造することもできる。長尺のポリビニルアルコールフィルムに上記長尺フィルムを得るために用いた方法と同様に磁場を長手方向、幅方向あるいは斜め方向に印加し、次にヨウ素または二色性染料をポリビニルアルコールフィルムに吸着させることにより製造することができる。

【0029】ポリビニルアルコールフィルムを延伸する方法は特に限定されず、公知の延伸技術が適用できる。延伸倍率は、2.5~30倍であることが好ましく、3~10倍であることがさらに好ましい。延伸は、空気中のドライ延伸として実施できる。ドライ延伸の場合、延伸倍率は2.5~5倍であることが好ましい。延伸は、水中に浸漬したウェット延伸としても実施できる。ウェット延伸の場合、延伸倍率は3~10倍であることが好ましい。

【0030】ラビング処理は、ポリビニルアルコールフィルムの表面を、紙や布（例えば、ガーゼ、フェルト、ゴム製布、ナイロン布、ポリエステル布）で一定方向にこする。紙または布の纖維は長さや太さが均一であることが好ましい。また、紙や布には、纖維が均一に含まれていることが好ましい。ラビング処理は、通常、数回、同一方向に実施する。ラビングロールを用いて、ラビング処理を実施することが好ましい。ラビングロールの真円度、円筒度、振れ（偏芯）は、いずれも、30μm以

下であることが好ましい。ラビングロールへのフィルムのラップ角度は、0.1～90度であることが好ましい。ただし、ラビングロールにフィルムを360度以上巻き付けて、安定なラビング処理を実施する方法（特開平8-160430号公報記載）もある。ロール状フィルムは、搬送装置を用いてフィルムへの張力を一定に保ち、1～10m／分の速度で搬送しながら、ラビング処理を実施することが好ましい。長手方向に対して45度の方向にラビング処理するためには、フィルムの進行方向に対して、水平方向に回転自在なラビングロールを用いることが好ましい。

【0031】染色工程は、気相または液相の吸着処理により実施できる。ヨウ素の液相吸着処理では、ヨウ素・ヨウ化カリウム水溶液にポリビニルアルコールフィルムを浸漬する。ヨウ素濃度は0.1～2g／リットルが好ましく、ヨウ化カリウム濃度は10～50g／リットルが好ましく、ヨウ化カリウム／ヨウ素の重量比は、20～100であることが好ましい。浸漬時間は、30～5000秒であることが好ましく、水溶液温度は5～50°Cであることが好ましい。染色工程は、浸漬以外にも、ヨウ素溶液または染料溶液の塗布あるいは噴霧によっても実施できる。二色性染料としては、アゾ染料、スチルベン染料、キノン染料、アントラキノン染料、アゾメチジン染料、メチン染料（例、シアニン染料、メロシアニン染料）、キノフタロン染料あるいはテトラジン染料を用いることができる。アゾ染料およびアントラキノン染料が好ましい。

【0032】染色したポリビニルアルコールフィルムは、一般に架橋処理を実施する。架橋処理は、ホウ素化合物またはアルデヒドを用いる。ホウ素化合物を用いることが特に好ましい。ホウ素化合物の例には、ホウ酸およびホウ砂が含まれる。ホウ素化合物は、溶液として使用する。溶液の溶媒としては、水または水と有機溶媒との混合溶媒が好ましい。溶液濃度は、0.5～2モル／リットルが好ましい。染色したポリビニルアルコールフィルムを、ホウ砂化合物溶液に浸漬するか、或いは溶液をフィルムに噴霧または塗布することで、架橋処理が実施できる。ホウ素化合物溶液には、少量のヨウ化カリウムを添加することが好ましい。浸漬温度は、40～70°Cであることが好ましく、浸漬時間は、5～20分であることが好ましい。架橋処理と同時に、前記の斜め延伸処理を実施してもよい。

【0033】ポリビニルアルコールフィルムを熱処理してもよい。熱処理におけるフィルムの含水率は、10～30重量%であることが好ましい。熱処理温度は40～100°Cであることが好ましく、50～90°Cであることがさらに好ましい。熱処理時間は、30秒～15分が好ましい。

【0034】長尺フィルム（すなわち位相差板）と積層した直線偏光膜の反対側の面には、透明保護膜を設けることが好ましい。透明保護膜は、透明（光透過率が80%以上の）樹脂を用いて製造することが好ましい。透明保護膜に好適な透明樹脂としては、シクロオレフィン系樹脂、ポリオレフィン、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホンあるいはポリエーテルスルホンを用いることができる。市販の透明樹脂または透明樹脂フィルムを用いてもよい。

【0035】直線偏光膜と位相差板あるいは直線偏光膜と透明保護膜とは、接着剤を用いて貼り合わせる。接着剤としては、ポリビニルアルコール系樹脂またはホウ素化合物の水溶液が好ましく、ポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂としては、アルコール以外の官能基（例、アセトアセチル、スルホ、カルボキシル、アルコキシ基）を導入した変性ポリビニルアルコールを用いてもよい。接着剤の厚さは、乾燥後に0.01～10μmであることが好ましく、0.05～5μmであることがさらに好ましい。直線偏光膜と位相差板とは、直線偏光膜の光線透過軸と位相差板の遅相軸とが5～50度の角度で交差するように積層する。このように積層して得られた偏光板は、カメラ、眼鏡など様々な用途に用いられる。本発明の製法で得られる偏光板は、液晶表示装置に特に有効に用いられる。

### 【0036】

【発明の効果】本発明の分子配向成形物の製法によれば、成形物の光線透過率を75%以上に、条件を整えれば85%以上にすることができる。ここで光線透過率とは、波長約400～800nmの可視光の全光線透過率を意味する。光線透過率が大きいほど液晶表示画面が明るく見えて好ましい。本発明の位相差板の製法によれば、光線透過率が高い、所望の複屈折を持つ位相差板を効率的に製造することができる。また、本発明の長尺フィルムまたは偏光板の製法によれば位相差板を直線偏光膜と積層することによって、液晶表示装置等に有効な偏光ムラの無い偏光板を得ることができる。

### 【0037】

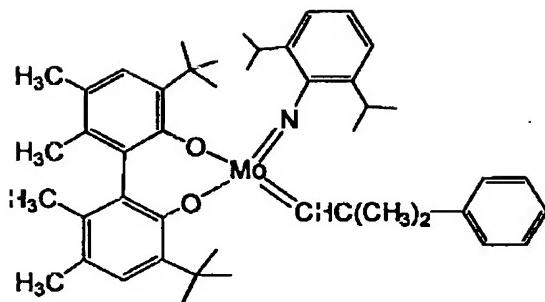
【実施例】以下に、実施例、比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、「部」は特に断りがない限り「重量部」である。実施例および比較例で評価した位相差および複屈折は、神港精機製偏光計で測定した波長589nmの値である。全光線透過率は、JIS K7105に準拠し積分球式光線透過率測定装置を用いて測定した値である。

### 【0038】製造例1

攪拌機付きガラス反応器に、一般式（1）

### 【0039】

### 【化1】



(1)

【0040】で示されるモリブデン化合物を0.0068部添加した後、シクロヘキサン24部、ジシクロペンタジエン6部、1-ヘキセン0.00573部を添加し、室温で重合反応を行った。重合反応開始後、瞬時に白色の沈殿物が析出した。3時間反応後、重合反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、沪別洗浄後、40°Cで40時間減圧乾燥した。得られた開環重合体の収量は5.5部で、分子量（ポリスチレン換算）は、数平均分子量（Mn）=37,000、重量平均分子量（Mw）=103,000であった。なお、融点は218°Cであった。

【0041】攪拌機付きオートクレーブに、得られた開環重合体5部とシクロヘキサン88部を加えた。次いでビス（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリジンルテニウム（IV）ジクロリド0.031部及びエチルビニルエーテル1.8部をシクロヘキサン18部に溶解した水素化触媒溶液を添加し、水素圧8kg/cm<sup>2</sup>、120°Cで10時間水素化反応を行った。水素化反応液を多量のイソプロパノールに注いでポリマーを完全に析出させ、沪別洗浄後、40°Cで40時間減圧乾燥した。赤外線吸収スペクトルには、炭素-炭素二重結合由来の吸収は観測されず、水素化率は99%以上であった。なお、得られた水素化物の融点は272°Cであった。該水素化物100部にヒンダードフェノール系酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス（3-（3,5-ジーザーシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）を0.2部添加し、二軸押出機により、樹脂温度平均320°Cにて溶融混練し、ペレタイザーによりペレット化して成形用材料を得た。

#### 【0042】製造例2

製造例1において用いたジシクロペンタジエンをノルボルネンに変えた他は製造例1と同様にして重合して開環重合体を得た。この開環重合体のMnは50,100、Mwは116,400であった。融点は115°Cであった。この開環重合体を製造例1と同様にして水素化して、融点160°Cの水素添加物を得た。該水素化物100部にヒンダードフェノール系酸化防止剤としてペンタエリスリチル-テトラキス（3-（3,5-ジーザーシャリーブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）を0.2部添加し、二軸押出機により、樹脂温度平

均220°Cにて溶融混練し、ペレタイザーによりペレット化して成形用材料を得た。

#### 【0043】実施例1

製造例1で得られたジシクロペンタジエン開環重合体水素添加物のペレットを、150°Cで乾燥した後、Tダイ押出機に供給し、厚み0.1mmの透明な無延伸フィルムを製造した。この無延伸フィルムを6テスラの磁場中に置き、室温から5°C/分で温度310°Cまで加熱し溶融させ、310°Cに10分間保持した。次いで、同磁場中で5°C/分で240°Cに冷却し、240°Cで5分間保持し、次いで室温まで冷却し固化させた。磁場はフィルム面に平行に、長手方向に対して斜め45度の方向に印加した。得られた厚み0.1mmの位相差板の位相差は95nm、複屈折は9.5×10<sup>-4</sup>、全光線透過率は87%であった。

#### 【0044】実施例2

実施例1において240°Cで保持する時間を15分に変えた他は実施例1と同様にして位相差板を得た。得られた厚み0.1mmの位相差板の位相差は240nm、複屈折は2.4×10<sup>-3</sup>、全光線透過率は84%であった。

#### 【0045】実施例3

製造例2で得られたノルボルネン開環重合体水素添加物のペレットを、80°Cで乾燥した後、Tダイ押出機に供給し、厚み0.1mmの透明な無延伸フィルムを製造した。この無延伸フィルムを6テスラの磁場中に置き、室温から5°C/分で160°Cまで加熱し溶融させ、160°Cに10分間保持した。次いで、同磁場中で5°C/分で135°Cに冷却し、135°Cで5分間保持し、次いで室温まで冷却し固化させた。磁場はフィルム面に平行に、長手方向に対して斜め45度の方向に印加した。得られた厚み0.1mmの位相差板の位相差は430nm、複屈折は4.3×10<sup>-3</sup>、全光線透過率は80%であった。

#### 【0046】比較例1

脱湿乾燥したポリエチレンテレフタレート（固有粘度=1.05、融点=253°C）のペレットをTダイ押出機に供給し、厚み0.1mmの透明な無延伸フィルムを製造した。この無延伸フィルムを6テスラの磁場中で温度270°Cに加熱して溶融させた後に、同磁場中で245

°Cで20分間、冷却固化させた。磁場はフィルム面に平行に、長手方向に印加した。得られた厚み0.1mmの位相差板の位相差は35nm、複屈折は $3.5 \times 10^{-4}$ 、全光線透過率は41%であった。

【0047】比較例2

脱湿乾燥したポリエチレンテレフタレート（固有粘度=1.05、融点=253°C）のペレットをTダイ押出機

に供給し、厚み0.1mmの透明な無延伸フィルムを製造した。この無延伸フィルムを6テスラの磁場中で温度260°Cに加熱して溶融させた後に、同磁場中で235°Cで3分間、冷却固化させた。磁場はフィルム面に平行に、長手方向に印加した。得られた厚み0.1mmの位相差板の位相差は23nm、複屈折は $2.3 \times 10^{-4}$ 、全光線透過率は70%であった。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H049 BA06 BA42 BB03 BB48 BC06  
BC22  
2H091 FA08 FA11 FB02 FC01 FC22  
FD10 LA12 LA16  
4F207 AA12 AB06 AG01 KA01 KA17  
KK13 KK66 KL84